

Searching PAJ

1/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313681
 (43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.CI.

C04B 41/86

(21)Application number : 11-181775

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : KIKUCHI NAOYA
HIROSE JUN

(30)Priority

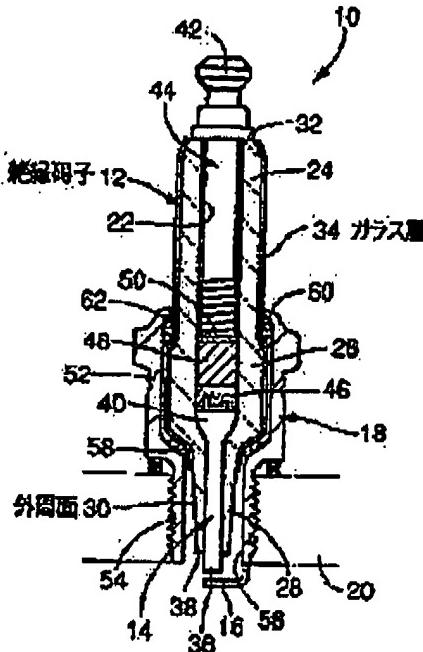
Priority number : 11050307 Priority date : 26.02.1999 Priority country : JP

(54) NONLEAD GLAZE COMPOSITION FOR ALUMINA AND GLAZED ALUMINA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glaze composition for an alumina sintered body having the same or more characteristics of a glass layer formed by baking the glaze composition at a temperature lower than the conventional one, and further to provide a glazed alumina having the glass layer formed by the baking at a lower temperature and having the same or more characteristics compared to the conventional one, on the surface.

SOLUTION: This nonlead glaze composition for an alumina sintered body usable for formation of a glass layer 34 of an insulator 12 consists essentially of B₂O₃, CaO and Al₂O₃ in the proportion of 70 mol%, 20 mol% and 10 mol% respectively based on 100 mol% total thereof. The essential components are included in the proportion of about 90 wt.% based on the total of the glaze composition. As a result, the softening point is the sufficiently low one of about 640° C, and the baking temperature is lowered to about 850° C. The thermal expansion coefficient is about 6.0(× 10⁻⁶/° C) and nearly same as the one of the alumina sintered body constituting the insulator 12, and thereby the insulator is excellent in heat resistance. Further, the glaze composition has high insulation properties of ≥8.9 (MΩ.cm) volume resistance at 500° C under 1,000 V application.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-313681

(TOKU0000 010001A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51)Int.Cl.

C 04 B 41/86

識別記号

F I

C 04 B 41/86

テヤード(参考)

A

S

U

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-181775

(22)出願日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(01)発光極性顕微鏡 特願平11-58689

(02)優先日 平成11年7月26日 (1999.7.26)

(03)優先権申立て 国内

(71)出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36
号内
本店 平成
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

(74)代理人 100085361

弁理士 池田 治幸 (外2名)

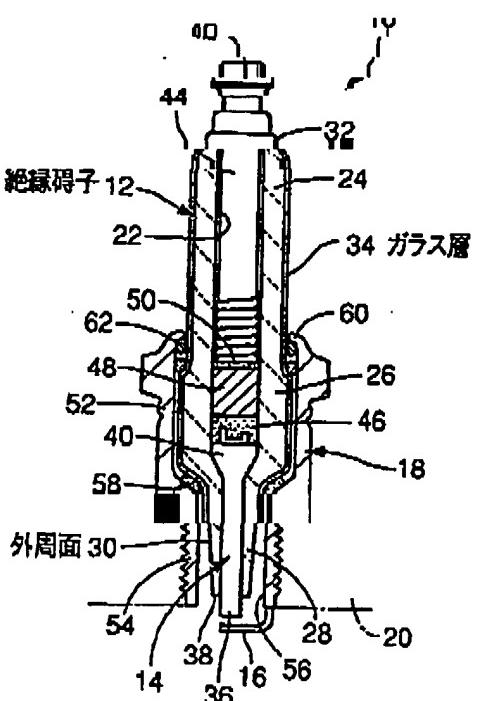
規格記載欄

(10)【要約】

【発明】電子「自転椅子で研削」機アシストする装置で、研削工具が直角に回転する上に平行して直線的に回転する工具用アームと組成物、および工具焼成物が生成され、從来と同等以上の精度と良き表面仕上げを有する。また、工具の耐熱衝撃性を提供する。

【解決手段】絶縁碍子12のガラス層34の生成に用いられるアルミニナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分としてそれらの合計を100(mol%)としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレー z 組成物全体に対する割合で90(vt%)程度含まれて構成される。そのため、軟化点が640($^{\circ}C$)程度と十分に低くなつて焼成温度が850($^{\circ}C$)程度に低下し、熱膨張係数が

ナ焼結体のそれと同程度であつて耐熱衝撃性に優れ、しかも、500($^{\circ}C$)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で $8.9(M\Omega \cdot cm)$ 以上の高い絶縁性を有する。



(2)

特開2000-313681

2

レースド・セラミックスに要求される特性は、例えば、電子回路基板においては、微細な回路や抵抗体を高精度で作成するためには、基板上に備えられる抵抗体の耐熱性、耐熱強度、耐熱衝撃性等が重要な特性である。また、ガラス層は、ガラス層の耐熱性と密接な関係がある。ガラス層の耐熱性は、ガラス層の組成物によって決まる。ガラス層の組成物は、ガラス層の耐熱性と密接な関係がある。ガラス層の組成物は、ガラス層の耐熱性と密接な関係がある。

【0002】上記のような特徴を満足させながら、耐熱強度として従来からよく知られているのは鉛ガラスであるが、鉛ガラスは製造および廃棄の段階で鉛の排出を伴うことから環境上好ましくない。そのため、現在では無鉛ガラス（鉛含有量が極めて少なく、好ましくは鉛を全く含まないガラス）が一般に用いられている。例えば、特開平10-115424号公報に記載されたスパーク・プラズマ用の耐熱ガラス（セラミック）である。このガラスは、ガラス層の耐熱性と密接な関係がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際しては、グレーズ組成物に有機物或いは無機物の結合助剤と水等の液体を添加してスラリ（泥漿）を作製し、被覆すべき部分に塗布した後、グレーズ組成物の種類に応じて定められる焼成（釉焼）温度で加熱処理を施すことにより、そのグレーズ組成物を熔融させてガラス化する。そのため、このガラス層形成時の焼成温度は、被覆物であるアルミナ焼結体の耐熱性と密接な関係があることが望まれる。しかしながら、上記公報に記載されているグレーズ組成物（釉薬スラリ）は焼成温度が900°C以上と高いことから、低温で焼成し得て同等以上の特性を有するグレーズ組成物が望まれていた。しかも、例えば前述したような点火栓では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子とニッケル合金等から成る内部電極との間をガラスでシールするが、耐熱合金とはいっても金剛剛の耐熱性は000(%)であり、高温で焼成する必要があることから、熱処理回数が多くなると共に工程が長くなるという問題もあった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成する方法において、ガラス層の組成物を構成する主成分100(mol%)がAl₂O₃(三酸化二アルミニウム)を50%不飽和の組成物であることを特徴とするアルミニナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項2】アルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成する方法において、ガラス層の組成物を構成する主成分100(mol%)がAl₂O₃(三酸化二アルミニウム)を50%不飽和の組成物、Al₂O₃を0乃至30(mol%)、La₂O₃(酸化ランタン)およびY₂O₃(酸化イットリウム)の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミニナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項3】アルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成する方法において、ガラス層の組成物を構成する主成分100(mol%)がBaO₂を50%至90(mol%)、CeO₂を10%至40(mol%)、Al₂O₃を0乃至90(mol%)、CeO₂(酸化セリウム)およびTiO₂(酸化チタニア)の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミニナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項4】アルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成する方法において、ガラス層の組成物を構成する主成分100(mol%)がBaO₂を50%至90(mol%)、CeO₂を10%至40(mol%)、Al₂O₃を0乃至90(mol%)、La₂O₃およびY₂O₃の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、CeO₂およびTiO₂の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミニナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項5】アルカリ金属を実質的に含まないものである請求項1乃至4の何れかのアルミニナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項6】請求項1乃至5の何れかのアルミニナ用無鉛グレーズ組成物をガラス層として被覆する方法であることを特徴とするグレーズド・アルミニナ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられるグレーズ組成物およびグレーズド・アルミニナに関する。

【0002】

【技術的前史】前記のアルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成する方法は、カフス層を設けたグレーズド・セラミックス（グレーズド・アルミニナ）が知られている。これらに用いられるグ

40

50

3

「八〇〇一」は、この目的は、従来よりも低温で焼成し得て生成されるガラス層の特性が従来と同等以上のアルミナ焼結体用グレーズ組成物、および低温焼成で生成されて従来と同等以上の特性を有するガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための第1の手段】斯かる目的を達成するため、第1発明のアルミナ焼結体用グレーズ組成物の端部とすりとこ付けアリナト接合部の端面に凹面を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、(a) 主成分100(mol%)がB₂O₃を50乃至90(mol%)、CaOを10乃至40(mol%)、Al₂O₃を0乃至30(mol%)で構成され、その主成分が相成物中に90(wt%)以上の割合で含む。

〔0007〕

【第1発明の効果】このようにすれば、アルミニナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、上記組成で構成され且つ主成分である RuO_3 、 CaO 、および Al_2O_3 の合計割合が十分に1モル以上である。 Y_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 等の他の酸化物を含有する場合、これらの酸化物の合計割合が十分に1モル以上である。本発明の無鉛グレーズ組成物は、アルミニナ焼結体の表面に均一な膜を形成する。この結果、アルミニナ焼結体の表面に均一な膜を形成する。この結果、アルミニナ焼結体の表面に均一な膜を形成する。

【0008】因みに、 B_2O_3 は本組成物の第1成分であって、軟化点を低下させると共に生成されるガラス層の熱膨張係数を小さくする作用を有する。そのため、上記主成分の配合量が0.0(wt%)以上であることを前提として、5.0(mol%)よりも少なくなると軟化点が700(°C)程度以上と高くなつて、作業温度すなわちガラス層形成時の焼成温度が900(°C)以上となる。反対に9.0(mol%)よりも多くなるとアルミナ焼結体に比べて熱膨張係数が小さくなり過ぎるため、施釉時および使用時の温度変化に起因する熱衝撃によってガラス層にクラックが生じ得る。また、 CaO は本組成物の第2成分であって、熱膨張係数を大きくし、絶縁性を低下させると共に、 B_2O_3 ほどではないが軟化点を低下させる作用を有する。すなわち、主として Al_2O_3 と SiO_2 を含有するガラス層の軟化点は適切な大きさに調節する機能を有するが、その一方でガラス層の絶縁性を低下させる傾向がある。そのため、1.0(mol%)よりも少なくなると熱膨張係数が小さくなり過ぎ、反対に1.0(mol%)よりも多くなると熱膨張係数が低下する。また、 Al_2O_3 は含有が任意である本組成物の第3成分であって、耐熱性および高温における絶縁性を高めると共に軟化点を上昇させる作用を有する。そのため、高温特性上位順位する Al_2O_3 が加量しないが、3.0(mol%)を越えて上軟化点が700(°C)程度以下になると、焼成温度を低くして焼成する。而して、工場での焼成物から広く適用される割合を90(wt%)以上とすることにより、例えば SiO_2 (シリ

(3)

特開2000-313681

4

アセチル化した後、水酸化ナトリウムで脱アセチル化して還元したところ、
アセチル化度の増加の特徴を保つことができるのである。

[0009]

【課題を解決するための第2の手段】また、前記の目的を達成するための第2発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーブス組成物であつて、(b) 主成分100(mol%)が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0.1乃至100(mol%)、 Li_2O を0.1乃至1.0(mol%)とし、方から成る第4成分を1乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(vt%)以上の割合で含まれることにある。

[0010]

〔第2回 明光の男湯〕このようにすれば、マルミア焼結体用無鉛ガラス組成物は、上記組成で構成され且つ主成分である B_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 および Y_2O_3 の少なくとも一方から成る第4成分の合計割合が十分に大きくされていることから、軟化点が1分に低く、熱膨脹係数も100℃で約110×10⁻⁶と高い値を示す。また、高い耐水性を有するレーラー、セメント、セラミックス等の耐酸性を有する特性を形成するに際し、尚焼結性の要求から要求される特性を満足させつつ耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができる。なお、上記第4成分の含有量は、好適には2~20(mol%)、一層好適には5~15(mol%)である。このようにすれば、焼成温度を一層低い範囲に留めつつ耐久性を一層高めることができる。

【6.8.1】 図みに、上記土成力の La_2O_3 、 LaU 、 Y および Al_2O_3 の作用は前述した通りであるが、これらに加えて含まれる第4成分（ La_2O_3 および Y_2O_3 ）は、アルミニナ焼結体の表面に生成されるガラス層の耐水性を高めると共に組成物の軟化点を上昇させる作用を有する。そのため、主成分の合計量が90(wt%)以上であることを前提として、1(mol%)よりも少なくなると耐水性が不十分となつて溶解し易くなることから、高温および高温度下における耐久性が低下する。反対に30(mol%)よりも多くなると軟化点が700(°C)程度以上に高くなつて焼成温度を低く（まきい。）し、前記第1発明の組成物より、無鉛グレーズ組成物では、耐熱衝撃性や高絶縁性を維持しつつ焼成温度を従来のものに比べて低くすることができるものの耐水性は不十分である。そのため、低温且つ恩温度下では優れた特性を有する一方で尚温且つ尚温度下では耐久性が低くなる問題があるが、上記第2発明の無鉛グレーズ組成物によれば、第1発明の無鉛グレーズ組成物の特性を略維持したまま、十分な耐水性も得られる。多岐に亘る。しかし、このようにして、耐水性を改善するためにはいかか、十分でなく十分に耐水性が改善され、強められたりして力と半強と用いても、強力を併せめて用いて、各方面に応じて耐水性が改善される。

5

[0012]

【課題を解決するための第3の手段】また、前記の目的を達成するための第3発明の要旨とするところは、アルミニウム酸鉄の水酸化物を構成するかねて用いたる無鉛ガラス組成物であって、(c) 積成分100(mol%)が B_2O_3 を50乃至90(mol%), CaO を10乃至40(mol%), Al_2O_3 を0乃至30(mol%), CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

[0013]

【第3発明の効果】このようにすれば、アルミニナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、上記組成で構成され且つ主成分为アルミニウム酸カルシウムである。これにより、耐熱強度が大幅に向上する。また、成形性が向上する。更に、熱膨張係数がアルミニナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を有する。したがって、本発明の無鉛グレーズ組成物は、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミニナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができる。したがって、本発明の無鉛グレーズ組成物は、成形性が向上する。更に、熱膨張係数がアルミニナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を有する。

えて含まれる第5成分 (CeO_2 および TiO_2) は、アルミナ焼結体の表面に生成されるガラス層に着色すると共に、そのガラス層の太陽光によるアルミナ焼結体の変色防止効率が90(wt%) 以上であることを前提として、0.1(mol%) よりも少なくなると太陽光照射でアルミナ焼結体が変色し始む。反対に [Ce-TiO₂] としむくむエレメントの著色剤を多く入れて、吸収度が低下する。すなはち、前記第1発明の組成を有する無鉛グレーズ組成物では、耐熱衝撃性や高绝缘性を維持しつつ焼成温度を従来のものに比べて低くすることができるを中心とする変色防止効果が十分である。そのため、機械的或いは電気的特性等の機能面では優れた特性を有する一方で弱い太陽光の下では耐久性が低くなり凹痕問題が生じる。上記第3発明の無鉛グレーズ組成物によれば、第1発明の無鉛グレーズ組成物の特性を略維持したまま、十分な変色防止効果も得られるのである。一般に、アルミナ焼結体は酸化アルミニウム錯合が高い場合に化学的安定性が高く有効であるが、純度が低くなるほど太陽光等で変色し易い傾向もあり、例えば、前述したような点火栓では95(wt%) 程度以下の純度のものが用いられていることから比較的容易に

111

תְּנִינָתָן - שְׁמַעַן

8

変色する。このような変色が機能面の特性低下を伴うことは少ないと、外観が悪くなつて商品価値が低下するため好ましくなく、美観の面で耐久性が低下するのである。すなはち、被覆するためには特に透明度の高いガラス層の着色も商品価値の低下を伴つて好ましくない。なお、第5成分は CeO_2 および TiO_2 の一方だけを単独で用いても両方を混合して用いてもよい。

10 (0015)

【課題を解決するための第4の手段】また、前記の目的を達成するための第4発明の要旨とするところは、アルミニナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる

[0016]

【第4発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用触媒が、丁程耐酸性、耐熱性、耐水性及び耐溶剤性に優れ、また一方から成る帶状成分、セラミック支持体上に均一に分布する、表面活性を有するアルミニウム化合物の複数の微細な粒子を含む。

30 しかし、既存構造と同様に、電気的強度は、優れ、高い絶縁性を有し、しかも高い耐水性を有し、更に、高い変色防止効果を有するものとなる。そのため、アルミニウム焼結体の表面にガラス層を形成すればして、性能面および美観面の耐久性を共に高め、しかも、焼成温度を低くすることができます。

[0017]

【第1発明】前記の成形物は、前記第1発明乃至第4発明のアルミニウム無鉛グレーズ組成物は、主成分のうちの第1成分である BaO_{Ba} が50%至75%(mol%)、第2成分である CaO_{Ca} が0%至30%(mol%)、第3成分である Al_2O_3 が0%至20%(mol%)の範囲で含まれるものである。このあたりすれば、一層高い耐候性を有し、且つ低温焼成可能なノーベル成形物を得ることができる。一層好適には、 BaO_{Ba} は65(mol%)以上、 Al_2O_3 は10(mol%)以下が望ましい。

【0018】また、好適には、前記第1発明乃至第4発明のアセチル無鉛ガラスを組成物け、前記ガラスの合計量が55wt%以上である。これより少くとも、ガラス量が一層少なくなるため、一層絶縁性を高めつつ焼成温度を低くできる。一層好適には、上記合計量は98wt%

(5)

特開2000-313681

8

7

以上である。このようにすれば、グレーズ組成物は実質的に主成分だけで構成されて、 SiO_2 やアルカリ金属酸化物等の他の化合物は殆ど含まれないことから、一層高い絶縁性を備えて900(℃)未満の比較的の低温で焼成可能なグレーズ組成物を得ることができる。

【0019】また、好適には、前記のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、アルカリ金属を実質的に含まないものである。このようにすれば、ガラス層に高温下で高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、アルミナ焼結体上に形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0020】従来ガラス層の構成材料として用いられていたグレーズ組成物には、一般にLi(リチウム)、K(カリウム)、Na(ナトリウム)等のアルカリ金属や SiO_2 等が含まれている。しかしながら、本発明者等の実験結果によれば、ガラス層の構成成分にアルカリ金属が含まれていると、常温では高い絶縁性を有するものの、高温下で電圧を印加した場合の絶縁性が一定の印加電圧以上で急激に低下する傾向があり、例えば500(℃)程度の環境下では300(V)程度から絶縁性の低下が見られる。そのため、ガラス層に流れる微弱電流の変化に起因して電気回路に流れる電流がその絶縁性の変化の程度に応じて変化することから、高信頼性を要求される回路では安定性が不十分となるのである。このことは、特に自動車のエンジン・ルーム内に配置されるエンジン制御用基板等において、安全性に対する影響が大きいことから問題になる。また、ガラス層の構成成分に SiO_2 が含まれていると、軟化点が上昇することからガラス層の形成時に十分なガラスの流動性が得られないため、ピンホールが発生する等の不具合が生じ易い。

【0021】

【課題を解決するための第5の手段】また、前記の目的を達成するための第5発明のグレーズド・アルミナの要旨とするところは、前記第1発明乃至第4発明の何れかの態様のアルミナ用無鉛グレーズ組成物から生成されたガラス層を表面に備えたことにある。

【0022】

【第5発明の効果】このようにすれば、グレーズド・アルミナは、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分とし、或いはこれらに La_2O_3 および Y_2O_3 の少なくとも一方から成る第4成分と、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分の何れか或いは両方を更に加えたものを主成分としてそれぞれが前記割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が前記のように高くされたガラス層を表面に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを得ることができる。

10

き、また、第4成分および第5成分の少なくとも一方が含まれる場合には、耐水性或いは変色防止効果が更に高められたグレーズド・アルミナを得ることができる。

【0023】しかも、ガラス層にアルカリ金属が実質的に含まれない態様においては、高温下で高電圧が印加される場合にもその絶縁性の変化が殆どなく、高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、グレーズド・アルミナ上に実際に或いは事实上形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例のアルミナ焼結体用グレーズ組成物（以下、単にグレーズ組成物という）が適用されたグレーズド・アルミナを備えた点火栓10の構成を示す断面図である。図において、点火栓10は、絶縁碍子12の内周側に配置された内部電極14と、その内部電極14に対向する位置に配置された外部電極16を備えて絶縁碍子12の外周側に配置された取付金具18とが、その絶縁碍子12によって絶縁させられた状態で一体的に組み立てられたものであり、エンジンのシリンダ・ヘッド20に外部からねじ込み固定されて用いられる。

【0025】上記の絶縁碍子12は、軸心方向に貫通する貫通穴22を径方向の中央部に備えて略円筒状を成すものであり、例えばアルミナ純度が90~95(wt%)程度で熱膨張係数が $7 \times 10^{-6} / (\text{°C})$ 程度のアルミナ焼結体で構成されている。また、この絶縁碍子12は、その軸心方向において主として3つの部分で構成されており、シリンダ・ヘッド20から最も離隔した位置から順に、軸部24、その軸部24に続くそれよりも大径の胴部26、およびその胴部26に続くそれよりも小径で先細りの先端部28を備える。軸部24および胴部26内ではそれぞれ外径が略一定となっており、それらの境界および胴部26と先端部28との境界では何れもその外周面30が傾斜面で連続させられている。

【0026】また、絶縁碍子12の外周面30には、軸部24の端面32（端面32上を除く）から胴部26と先端部28との境界までの範囲に例えば50(μm)程度の厚さのガラス層34が設けられており、軸部24および胴部26の外周面30がそのガラス層34によって覆われている。このガラス層34は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分とする3成分系ガラス材料、例えば、それらの比が7:2:1であって Na_2O 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が $6 \times 10^{-6} / (\text{°C})$ 程度、ガラス転移点が620(℃)程度、軟化点が640(℃)程度、体積抵抗が25(℃)、500(℃)においてそれぞれ270($M\Omega \cdot cm$)程度、8.9($M\Omega \cdot cm$)程度の特性を有している。すなわち、上記ガラスの熱膨張係数は絶縁碍子1

20

30

40

50

(6)

特開2000-313681

10

2を構成するアルミニウム焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や後述する施釉時の温度変化の際に熱膨張係数の相違に起因して熱衝撃が発生し、延いてはガラス層34にクラック等の生じることはない。本実施例においては、上記のようにガラス層34で被覆された絶縁碍子12がグレーズド・アルミニウムに相当する。

【0027】また、前記の貫通穴22は、軸部24および胴部26内では略一様な内径に形成されているが、胴部26と先端部28との境界部分においては先細りの傾斜面に形成され、先端部28における内径は軸部24内よりも小径である。前記の内部電極14は、胴部26と先端部28との境界部からその先端部28内に亘る範囲で貫通穴22に嵌合させられ、その先端36が先端部28の先端面38から絶縁碍子12の外側に突き出した状態で固定されている。内部電極14は例えば高融点のニッケル合金等で構成されて長手棒状を成すものであって、軸部24側の基端40が先端36側ほど先細りになる傾斜面を備えて大径に形成されており、上記の固定状態においてその基端40が貫通穴22の胴部26と先端部28との境界に設けられている傾斜面に当接させられている。

【0028】また、貫通穴22には、端面32側に端子部42が露出させられた中軸44が嵌め込まれており、その中軸44と内部電極14との間には、その基端40側から順にガラス・シール46、抵抗体48、およびガラス・シール50が備えられる。ガラス・シール46、50は、貫通穴22を介してエンジンのシリンダ内が外部空間と連通させられないようにその貫通穴22を気密にシールすると共に、内部電極14および中軸44を所定位置に固定する目的で設けられているが、何れも導電性粉末ガラス等から生成されて導電性を有するものである。そのため、中軸44と内部電極14とはそれらガラス・シール46、50および抵抗体48を介して導通させられている。

【0029】また、前記の取付金具18は、例えばニッケル合金から成るものであって、絶縁碍子12の先端部28および胴部26を外周側から覆うように設けられている。この取付金具18は、前記の外部電極16を除く主体部分が略円筒状を成しており、内径がその胴部26よりも僅かに大きくされた大径部52と、内径がその先端部28の基端部よりも僅かに大きくされ且つ大径部52に比較して小径の小径部54とから構成される。前記の外部電極16は、その小径部54の先端から突出されて先端部が内周側に向かって鉤状に曲がった状態で備えられており、その先端部において前記の内部電極14の先端36と対向させられている。

【0030】また、取付金具18の内面56は、大径部52と小径部54との境界部分が先端部28と胴部26との間の傾斜面に対向する傾斜面に形成されており、それらの間には絶縁材料から成る円環状のガスケット58

が備えられる。取付金具18は、その軸心方向の中間位置において絶縁碍子12との間でガスケット58を挿圧した状態で、その大径部52の端部60が補助リング62を内側に配置した状態で内周側にかしめられることにより、その絶縁碍子12に嵌合固定されている。そのため、取付金具18の内面56と絶縁碍子12の外周面30との間に形成された略円筒状の空間はガスケット58に気密にシールされ、シリンダ内の気密性が確保されている。なお、取付金具18の内面56は、大径部52および小径部54の何れにおいても絶縁碍子12の外周面30よりも大径に形成されており、上記のようにガスケット58を介して取付金具18が絶縁碍子12に固定されることにより、それら内面56および外周面30は非接触状態にある。

【0031】以上のように構成された点火栓10は、端子部42および取付金具18を介して内部電極14および外部電極16間に電圧を印加することにより、それら電極14、16間でスパークを発生させ、シリンダ内に充満させられた混合気に電気火花を飛ばして爆発させるために用いられる。このとき、点火栓10は絶縁碍子12の温度が500(℃)以上になるとから、電極14、16間の抵抗値は、このような温度下において例えば1000(V)程度の電圧を印加した際に 100(MΩ)以上に保たなければならない。このため、碍子外周面30を被覆するガラス層34は、体積抵抗で少なくとも 500(kΩ·cm)以上の絶縁性を有していることが望まる。本実施例においては、ガラス層34がB₂O₃、CaO、およびAl₂O₃を主成分としてこれらの比が7:2:1程度であると共に、不純物量が10(wt%)程度のガラスで構成され、前述したように500(℃)で1000(V)印加時における体積抵抗が 8.9(MΩ·cm)程度の極めて高い絶縁性を有しているため、点火栓10の構成材料として十分な特性を有していると言える。換言すれば、点火栓10は上記のようなガラス層34が絶縁碍子12の外周面30に形成されたグレーズド・アルミニウムを備えているため、後述するように低温焼成で製造可能であると共に、その電気的特性や熱的特性等が従来以上のものとなっている。

【0032】ところで、点火栓10は、例えば図2に示される工程に従って製造される。先ず、スラリ調合工程S1においては、予め作製した前記ガラス層34と同様な組成のグレーズ組成物に有機結合剤や粘土鉱物等を適宜添加する共に水等の液中に分散して混合することにより、グレーズ用スラリ(泥漿)を調合する。このグレーズ組成物は、例えば図3に示される各工程に従って製造することができる。すなわち、混合工程SS1において、形成すべきガラスの組成等に応じて種類および混合比を決定した複数種類の出発原料をそれぞれ秤量し、攪拌機等を用いて十分に混合する。このとき、出発原料は、前記の3成分の各々の酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等が適宜選択されるが、例えばB₂O₃源としては硼酸

(7)

特開2000-313681

11

(H_3BO_3) 等が、 CaO 源としては炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 等が、 Al_2O_3 源としては Al_2O_3 或いは水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) 等が好適に用いられる。また、出発原料は平均粒径で 1(μm) 以下のものが溶解性の点で好ましい。

【0033】次いで、溶解工程 S S 2においては、例えば混合した原料粉体を白金坩堝等に入れ、1300~1500(°C) 程度の上記出発原料の種類や割合等に応じた温度で溶解する。続く粉碎工程 S S 3においては、溶解した原料を急冷して得られたガラスを、例えばアルミナ製ボールミルで微粉碎する。そして、分级工程 S S 4において、適当な目開き(たとえば #330 メッシュ程度)の篩を用いて分级することにより、前記のグレーズ組成物が得られる。

【0034】図2に戻って、スラリ塗布工程 S 2においては、別途作製された絶縁碍子 1 2 の外周面 3 0 に、前記のグレーズ用スラリをスプレー、刷毛塗りやどぶ付け等によって一様な厚さとなるように塗布し、乾燥工程 S 3において塗布したスラリを室温放置或いは乾燥機内に投入することで乾燥する。続く内部電極挿入工程 S 4 では、別途作製された内部電極 1 4 を絶縁碍子 1 2 の端面 3 2 側から差し込み、粉体充填工程 S 5において、貫通穴 2 2 内のその内部電極 1 4 上にシール用ガラス粉末および抵抗体粉末を、その抵抗体粉末の充填層がシール用ガラス粉末の充填層で挟まれるように三層に充填する。続く中軸挿入工程 S 6においては、中軸 4 4 を端面 3 2 側から差し込み、充填した粉末を更に押圧する。

【0035】そして、焼成工程 S 7において、例えば 850(°C) 程度の焼成温度で 30 分程度保持して焼成処理を施す。これにより、グレーズ用スラリ中のグレーズ組成物、シール用ガラス粉末、および抵抗体粉末が溶解され且つ冷却過程で硬化させられ、碍子外周面 3 0 に 50(μm) 程度の厚さのガラス層 3 4 が形成されてグレーズド・アルミナが得られると同時に、シール・ガラス 3 2 によって内部電極 1 4 および中軸 4 4 が貫通穴 2 2 内に固定され且つその貫通穴 2 2 がシールされる。本実施例においては、グレーズ組成物が前記の組成で構成されることから、前述のように軟化点が 640(°C) 程度と低く、転移点も 620(°C) 程度であるため、作業温度が 800(°C) 程度に低くなっている。そのため、上記のように 850(°C) 程度の温度で焼成可能であると共に、シール処理のための焼成もそれと同時に実施し得るのである。この後、金具取付工程 S 8において、前記の取付金具 1 8 を絶縁碍子 1 2 の外周面 3 0 に嵌め込んで固定することにより、前記の点火栓 1 0 が得られる。

【0036】以上説明したように、本実施例によれば、点火栓 1 0 を構成する絶縁碍子 1 2 のグレーズ(ガラス層 3 4 の生成)に用いられているアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分

[表1]
(実施例)

12

としてそれらの合計を 100(mol%)としたときその割合が 70(mol%)、20(mol%)、および 10(mol%) に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で 90(wt%) 程度含まれて構成される。そのため、軟化点が上記のように 640(°C) 程度と十分に低く、熱膨張係数が $6.0 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 程度と絶縁碍子 1 2 を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(°C) の温度下における 1000(V) 印加時の体積抵抗で $8.9(\Omega \cdot \text{cm})$ 以上の高い絶縁性を有する。したがって、絶縁碍子 1 2 の外周面 3 0 にガラス層 3 4 を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を 850(°C) 程度まで低くすることができる。

【0037】また、本実施例のガラス層 3 4 が設けられた絶縁碍子 1 2 は、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分としてそれぞれが 7:2:1 の割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が略 90(wt%) と高くされたガラス層 3 4 を外周面 3 0 に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層 3 4 を外周面 3 0 に備えた絶縁碍子 1 2 を得ることができる。

【0038】ここで、下記の表1は、前記のガラス層 3 4 を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を総めたものである。なお、評価するに際しては、各々の組成に応じた調合比で前記の図3に示される工程に従ってグレーズ用ペーストを製造し、アルミナ基板にスプレー塗布して 900(°C) で 30 分の焼成処理を施すことにより、厚さ 50(μm) 程度のガラス層を形成した。但し、出発原料には高純度の試薬を用い、主成分の組成物全体に対する重量割合は略 100(wt%) としている。表1における No. 7 は前述の点火栓 1 0 の製造に用いられたグレーズ組成物と略同じものである。なお、表1において、熱膨張係数は 25(°C) から 500(°C) までの平均線膨張率 ($\times 10^{-6}/\text{°C}$) であり、「抵抗」は、それぞれ示されている温度において 1000(V) の電圧を印加する絶縁抵抗計で測定した抵抗値から算出した体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) である。また、No. E1、E2、E3、E6 の組成のものについては、僅かにガラスの白濁(失透)が見られたことから体積抵抗を測定していないが、絶縁性は他の組成の場合と同程度と推定される。他の No. E4、E5、E7~E12 は、何れも透明なガラス膜を得ることができ、特性を評価した。但し、No. E5、E8、E12 については、No. E4、E7、E9、E11 等と焼成後のガラス膜表面状態が類似していると共に、その組成からそれらと同程度の特性を有するものと考えられるため、特性評価を行っていない。

【0039】

(8)

特開2000-313681

13

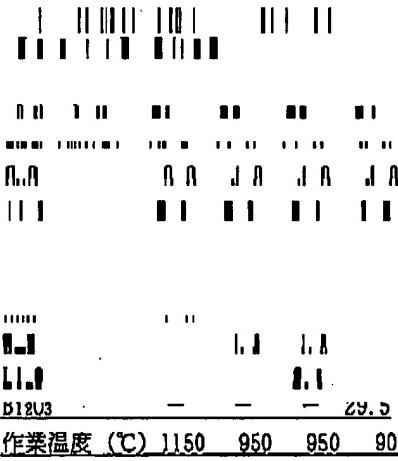
14

No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
B ₂ O ₃ (mol%)	50	50	60	65	65	70	70	70	75	75	75	75
CaO (mol%)	20	30	20	25	30	10	20	25	30	15	20	25
Al ₂ O ₃ (mol%)	30	20	20	10	5	20	10	5	0	10	5	0
熱膨張係数	5.6	6.2	5.7	6.1	—	6.5	6.0	—	6.2	5.8	6.3	—
転移点 (℃)	635	630	620	620	—	535	620	—	630	550	580	—
軟化点 (℃)	685	670	665	660	—	—	640	—	670	605	630	—
抵抗 (25℃)	—	—	—	270	—	—	270	—	285	280	285	—
(500℃)	—	—	—	8.2	—	—	8.9	—	5.9	34.8	11.9	—

【0040】上記の表1から明らかなように、B₂O₃が50～75(mol%)、CaO が10～30(mol%)、Al₂O₃ が0～30(mol%)の範囲でこれらの合計を100(mol%)とし、不純物量を略零(すなわち、これらの主成分の合計量が略100(wt %))とした組成では、何れの組成においても5.6～6.5($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)程度のアルミニナ焼結体と同程度の熱膨張係数を有し、500(℃)程度の温度下において5.9～34.8(MΩ・cm)程度の極めて高い絶縁性を有することが確かめられた。上記の各実施例の常温〔25(℃)〕における体積抵抗は、下記の表2に組成の一例(作業温度以外の特性データは省略した)を示すような従来の無鉛グレーズ組成物と同様であるが、このようなSiO₂を主成分とするグレーズ組成物では、500(℃)程度における体積抵抗で1(MΩ・cm)以下に絶縁性が低下していた。因みに、この体積抵抗の値は、前記図1に示すような点火栓10において電極14、16間で200(MΩ)以下の値に相当し、点火栓10のグレーズ用途としては一応の要求特性を満足しているものの、信頼性を高めるためには一層の高絶縁性が望まれるのである。これに対して、本実施例によれば、このような高温においても5(MΩ・cm)以上

理と、金属部品である内部電極14とその絶縁碍子12とをシールするための加熱処理とを、一回の焼成処理(焼成工程S7)で同時に実行する。これに対して、表2に示されるような従来のグレーズ組成物では、作業温度が900(℃)以上となる。そのため、内部電極14をそのような高温に曝さないためには、900(℃)以上の温度で為されるグレーズの加熱処理と、850(℃)以下の温度で為されるシールの加熱処理とを別々に実施する必要があったのである。

【0043】また、表1の各実施例のグレーズ組成物によれば、更に、高温下において電圧変化に起因する体積抵抗の変化が殆ど生じない利点もある。図4は、表1のNo.E7のグレーズ組成物から生成したガラスと、従来例の例えばNo.R1のグレーズ組成物から生成したガラスとに、それぞれ500(℃)の温度下で電圧を印加して電流値を測定した結果を示すV-I曲線である。図から明らかのように、No.E7では一様な傾きの直線になるのに対し、No.R1では300(V)近傍から傾きが増大して下に凸の曲線になる。すなわち、No.R1のガラスは、300(V)近傍で急激に絶縁性が低下すると共に、それよりも高電圧で



作業温度 (℃) 1150 950 950 900

【0042】また、前記表1に示される各実施例によれば、何れの組成でも、転移点が535～635(℃)、軟化点



【0044】また、従来のグレーズ組成物は、通常、0(V)から測定電圧までの上記V-I曲線の傾きが一様であるとして抵抗値を近似することが行われていたが、上記のような下に凸の曲線では測定電圧よりも低電圧では

るに際して、耐熱性等の從来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃)程度以下に低くすることができます。

【0046】また、前記の各実施例においては、グレーズ組成物にアルカリ金属やSiO₂等が実質的に含まれていないことから、前記の図4に示されるように、ガラス層に500(℃)程度の高温下で300(V)以上の高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、ガラス層が回路基板上に設けられる場合においては、そこに形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0047】次に、前記絶縁母子12を被覆するガラス層34およびそれを形成するためのグレーズ組成物の主成分が、B₂O₃、CaO、およびAl₂O₃の3成分に加えて第4成分としてLa₂O₃或いはY₂O₃を、第5成分としてCeO₂或いはTiO₂を含んで構成される場合について説明する。なお、以下の実施例において前述の実施例と共通する部分については説明を省略する。

【0048】本実施例では、ガラス層34は、B₂O₃、CaO、Al₂O₃、La₂O₃、およびCeO₂を主成分とする5成分系ガラス材料、例えば、それらの比が75:15:5:4:1であってNa₂O、Fe₂O₃、SiO₂等の不純物を10(vt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が $6.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度、ガラス転移点が640(℃)程度、軟化点が680(℃)程度、体積抵抗が25(℃)、500(℃)においてそれぞれ102.2(MΩ·cm)程度、28(MΩ·cm)程度の特性を有している。したがって、本実施例においても、上記ガラスの熱膨張係数が絶縁母子12を構成するアルミニナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や前述したような施釉時の温度変

20

30

40

がりに影響されることはないと想定される。しかし、前述した成形母材ノベリヤウムから成るガラス層34に比較して、耐水性および変色防止効果が高い利点がある。

【0049】上記のようなガラス層34を備えた点火栓10である。この製造工程において、図3の混合工程SS1では、ガラス層34の組成に応じた複数種類の出発原料が例えば酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等の形態で混合される。出発原料は、用いられる設備の種類や必要とする原料純度等に応じて適宜選択されるが、例えばB₂O₃源としては硼酸(H₃BO₃)等が、CaO源としては炭酸カルシウム(CaCO₃)等が、Al₂O₃源としてはAl₂O₃或いは水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)等が、La₂O₃源としてはLa₂O₃或いは炭酸ランタン(La₂(CO₃)₃)等が、CeO₂源としてはCeO₂或いは炭酸セリウム(Ce₂(CO₃)₃)等がそれぞれ好適に用いられる。他の工程は略前述した通りである。

【0050】ここで、下記の表3は、上記の第4成分および第5成分を含むガラス層34を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものであり、熱膨張係数等の前記の表1にも示されている特性の評価方法や単位等はそれと同様である。表3において、「耐水性」は、前記図3に示される工程に従って作製したグレーズ組成物の粉末を加圧成形して800(℃)×1(hr)程度の条件で焼成し、焼成体の内部から切り出した一辺が約5(mm)の立方体形状の試験片を蒸溜水中で4時間煮沸した場合の溶解の程度を試験前後の乾燥重量から求めた重量減少率で評価して○、△、×で表したものである。この試験は、高温、高湿度下で点火栓10を用いた場合の劣化を加速して評価したことによると相当する。なお、試験片の焼成条件はグレーズ処理の条件とは一致していないが、焼成温度を下げたのは試験片を劣化し易くして評価を容易にするためである。また、切り出した試験片は、#180の耐水研磨紙で全面を研磨してサンプル相互の表面状態を揃えてから蒸溜水中に投入した。

【0051】

【表3】

No.	E10	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
B ₂ O ₃ (mol%)	75	75	75	75	75	75	75	75	80
CaO (mol%)	15	15	15	15	15	15	15	15	10
Al ₂ O ₃ (mol%)	10	5	5	0	5	5	5	2.5	0
Y ₂ O ₃ (mol%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0
La ₂ O ₃ (mol%)	0	0	5	10	0	0	4	7.5	9
TiO ₂ (mol%)	0	0	0	0	5	0	0	0	0

(10)

特開2000-313681

	17									18	
CeO ₂ (mol%)	0	0	0	0	0	5	1	0	1		
熱膨張係数	5.8	5.7	6.0	6.1	6.4	5.9	8.3	5.8	5.6		
転移点 (℃)	550	630	620	650	540	590	640	635	640		
軟化点 (℃)	605	680	670	690	590	635	680	680	690		
抵抗 (25℃)	280	73.3	102.2	127	322	322	102.2	—	—		
(500℃)	34.8	21.8	28	37.2	55.3	14.2	28	—	—		
耐水性	×	△	○	◎	×	×	○	○	○		
変色防止効果	×	×	×	△	◎	◎	○	○	○		
No.	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29		
B ₂ O ₃ (mol%)	70	75	70	70	75	80	80	65	65		
CaO (mol%)	20	10	15	10	20	15	20	25	20		
Al ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Y ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
La ₂ O ₃ (mol%)	9	14	14	19	4	4	0	9	14		
TiO ₂ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
CeO ₂ (mol%)	1	1	1	1	1	1	0	1	1		
熱膨張係数	6.0	5.7	5.8	5.8	6.1	6.0	6.5	6.3	—		
転移点 (℃)	650	665	665	680	625	620	585	655	—		
軟化点 (℃)	680	700	715	720	670	660	625	685	690		
耐水性	○	◎	○	◎	△	△	×	○	◎		
変色防止効果	○	○	○	○	○	○	×	○	○		

【0052】上記の表3において、試料No.E10は、前記の表1に示した3成分系ガラスであり、No.E13~E29の各試料はこれを標準として耐水性および後述する変色防止効果を評価した。耐水性の「◎」は全く重量減少がない(溶解しない)ことを、「○」は重量減少率が僅かに認められることを、「△」は重量減少が認められるが標準試料(No.E10)よりは十分に重量減少率が小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の重量減少が認められたことをそれぞれ表す。表3から明らかなように、第4成分(La₂O₃、Y₂O₃)を全く含まない場合(標準試料No.E10およびNo.E16、E17、E27)は重量減少率が大きいが、第4成分を添加することで耐水性を改善できる。但し、同量の添加ではY₂O₃よりもLa₂O₃の方が効果が大きく、La₂O₃の割合を10(mol%)以上にすると蒸溜水中で煮沸しても全く溶解しない程度の高い耐水性を与えることができる。本実施例のガラス層34では主成分中のB₂O₃が耐水性を低下させているものと考えられるが、これに固溶し易い3価のLa₂O₃、Y₂O₃を添加することでそのB₂O₃の溶解を抑制できるものと推定される。No.E10、E13~E18の重量変化を比較したグラフを図5に示す。

【0053】また、上記のような第4成分を添加した組成においては、上述したように耐水性が向上する結果、前記の図2に示されるようにグレーズ用スラリを調製するためにガラス粉末を水に分散した場合に、スラリ粘度が変化し難い利点もある。すなわち、表1に示されるような耐水性の低いグレーズ組成物では、ガラス粉末の成分が水に溶解するとスラリのpHが変化するためガラスの分散状態が変化する。そのため、例えば半日程度でスラリ粘度が変化することから、塗布条件が安定しない問

題があった。本実施例によれば、粘度変化が少ないとから、塗布条件が安定するのである。

【0054】また、上記の実施例のうちLa₂O₃を添加した場合には、ガラス層34の表面の光沢が向上する効果も見られた。すなわち、外観を重視されるグレーズド・セラミックスにおいて一層好ましい性状のガラス層34を得ることができる。

【0055】また、「変色防止効果」は、表1の場合と同様にして作製した試料に紫外線(UV)を1時間照射した場合のアルミナ焼結体の色の変化を評価して、◎、○、△、×で表したものである。なお、試料は、例えば図6に示すようにアルミナ基板66の略半面だけにガラス層34を形成したものであり、残る半面ではアルミナ焼結体の表面が露出した状態にある。この試料のグレーズの有無の境界とは垂直な境界線で二分した半面に紫外線を照射して、グレーズした図の左半面のうちUV無しの領域BとUV照射領域Cの色差を色差計で測定し、ハンター(Hunter)の提案になるL a b空間による表色系での2点(領域Bの座標と領域Cの座標)間の距離ΔEの大小で変色の程度を表して標準試料No.E10と比較した。ガラス層34が紫外線照射で変色しないことは別途確認できているため、上記の距離ΔEはアルミナ基板66の変色の程度を表しているものといえる。表3において「◎」は変色が殆どない(ΔEが極めて小さい)ことを、「○」は標準試料に比べて変色が十分に抑制された(ΔEが比較的小さい)ことを、「△」は変色が顕著であるが標準試料よりは小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の変色が生じたことをそれぞれ表す。

【0056】表3から明らかなように、第5成分(Ce

(11)

特開2000-313681

19

20

O_2 、 TiO_2 ）を全く含まない場合（標準試料No. E10およびNo. E13～E15、E19、E27）は、No. E15、E19を除き、アルミナ基板66が著しく変色するが、第5成分を添加することでガラス層34の変色防止効果が高められる。特に、第5成分を5(mol%)程度添加すると紫外線を照射してもガラス層34で覆われたアルミナ基板66が殆ど変色しない程度の高い変色防止効果を与えることができる。すなわち、アルミナ基板66は太陽光の照射で変色する傾向にあるが、その変色は太陽光中の紫外線によるものと推定される。第5成分は、ガラス層34の紫外線遮蔽機能を高めて、アルミナ基板66の変色を抑制するものと考えられるのである。なお、No. E15、E19は第5成分を含まないが、原子番号が57と大きい La は僕かながらも紫外線遮蔽効果を有するため、これを多量に含むこれら2種の試料はアルミナ基板66の変色をある程度抑制できたものと考えられる。また、第5成分は CeO_2 、 TiO_2 の何れでもよいが、これらを混合して用いる場合に最もよい結果を得ることができる。No. E10、E13～E18の変色を比較したグラフを図7に示す。

【0057】なお、上記の図7において各試料について変色度と共に示されている棒グラフは、ガラス層34自身の着色の程度を表したものである。この着色の程度は、例えば、前記の図6に示される領域Bとグレーズせず且つ紫外線照射もしない領域Aとの色差を測定して、B C間と同様に $L_a b$ 空間ににおける距離 ΔE の距離の大小で表した。図において ΔE が小さいほど透明度が高く、反対に ΔE が大きいほど着色が著しいことになる。図から明らかなように、No. E16、E17のように第5成分を5(mol%)程度添加した場合には、ガラス層34自身の着色が著しい。すなわち、第5成分は前記のように変色防止効果をガラス層34に与えるものの、そのガラス層34に着色する副作用を有する。点火栓10のグレーズ等の用途では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子12の表面に印刷等によって記載される社名、商標や品番等が明瞭に読み取れるようにガラス層34の透明度の高いことが望まれる。そのため、このよなガラス層34の透明度が要求される用途では、たとえ変色防止効果が高くても着色は好ましくない。したがって、着色が問題となる場合には、第5成分の添加量は5(mol%)程度よりも少ない範囲、例えば1(mol%)程度以下に設定することが適当といえる。

【0058】また、前記の表3から明らかなように、本実施例のNo. E13～E29においても熱膨張係数は5.6～6.5($\times 10^{-6}/\text{°C}$)程度、軟化点は700(°C)程度以下、体積抵抗は500(°C)で14.2～55.3($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)程度であり、何れも表1に示したような3成分系の場合と同様な特性を有する。したがって、本実施例のグレーズ組成物およびそれから生成されるガラス層34も、絶縁碍子12の被覆に好適に用いることができる。すなわち、本実施例によれば、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
【0059】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は、更に別の態様でも実施し得る。

【0060】例えば、実施例においては、本発明のグレーズ組成物が主として点火栓10の絶縁碍子12の外周面30へのグレーズに用いられた場合について説明し、グレーズド・アルミナの一例としてその外周面30にガラス層34が設けられた絶縁碍子12が示されていたが、本発明のグレーズ組成物は、アルミナ焼結体から成るものであれば、高圧碍子や回路基板等へのグレーズ処理にも好適に用いられる。すなわち、グレーズド・アルミナは、高圧碍子や回路基板であってもよい。このような用途においても、グレーズのための焼成温度が低下させられていることから、製造設備への負荷が軽くなると共に、シール処理のような従来のグレーズ処理温度よりも低温に設定されていた処理をグレーズ処理と同時に実施し得る利点がある。しかも、従来のグレーズ組成物に比較して絶縁性が高められていると共に、高温、高電圧下における電圧変化に伴う絶縁性の変化が殆どないことから、これらのグレーズド・セラミックスの信頼性が飛躍的に高められる。

【0061】また、実施例においては、主成分である B_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、および TiO_2 の合計が組成物全体に対して約90(wt%)を占め、不純物として Na_2O 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等を含む組成で構成されるグレーズ組成物について説明したが、不純物としては上記のもの他に K_2O 、 ZnO 、 BaO 、 Li_2O 、 Bi_2O_3 等の他の化合物が合計で10(wt%)程度までの範囲で微量含まれていても差し支えない。但し、可及的に焼成温度を低くすると共に、絶縁性等の電気的特性を高めるためには、主成分の合計量が95(wt%)以上であることが好ましく、98(wt%)以上であることが一層好ましい。

【0062】また、実施例においては、表1に示されるように、 B_2O_3 が50～75(mol%)、 CaO が10～30(mol%)、 Al_2O_3 が0～30(mol%)の範囲の組成のグレーズ組成物、或いは表3に示されるように、 B_2O_3 が65～80(mol%)、 CaO が10～25(mol%)、 Al_2O_3 が0～10(mol%)、 La_2O_3 が4～14(mol%)、 Y_2O_3 が5(mol%)、 CeO_2 が1～5(mol%)、および TiO_2 が5(mol%)の範囲の組成のグレーズ組成物について説明したが、本発明の効果は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 の3成分系では B_2O_3 が50～90(mol%)、 CaO が10～40(mol%)、 Al_2O_3 が0～30(mol%)の範囲でこれらの合計が

(12)

特開2000-313681

22

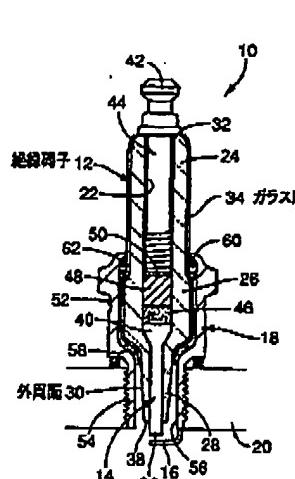
21

100(mol%)となる場合、これらに前記の第4成分を含む系では更にLa₂O₃およびY₂O₃の少なくとも一方から成る第4成分を1~30(mol%)の範囲で含んで主成分の合計が100(mol%)となる場合、或いは、それら3成分系または4成分系に前記の第5成分を含む系ではCeO₂およびTiO₂の少なくとも一方から成る第5成分を0.1~5(mol%)の範囲でこれらの合計が100(mol%)となる場合であって、それら主成分の組成物全体に対する割合が90(wt%)以上であれば享受し得る。但し、表1に示したような3成分系では、その表1の範囲の組成において一層好ましい効果が得られ、また、その表1のうちガラス層34が失透しないNo.E4、E5、E7~E12の組成、すなわちBaO₃が65~75(mol%)、CaOが20~30(mol%)、Al₂O₃が0~10(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。また、表3に示したような4成分系や5成分系では、その表3の範囲の組成において一層好ましい結果が得られ、特に耐水性および遮光性が共に「○」評価以上のNo.E18~E24、E28、E29の組成、すなわち、BaO₃が65~80(mol%)、CaOが10~25(mol%)、Al₂O₃が0~5(mol%)、La₂O₃が4~19(mol%)、CeO₂が0~1(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。

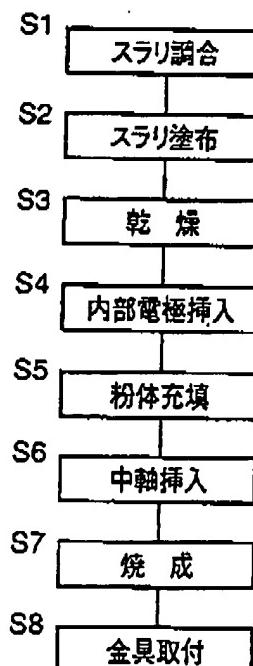
【0063】また、実施例においては、グレーズ組成物の出発原料としてBaBO₃、CaCO₃、Al₂O₃或いはAl(OH)₃、La₂O₃或いはLa₂(CO₃)₃、CeO₂或いはCe₂(CO₃)₃等が用いられる場合について説明したが、出発原料は使用する設備装置や得ようとする組成等に応じて適宜変更で

10

20



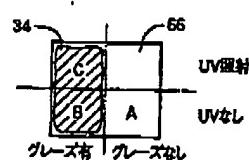
【図1】



【図2】

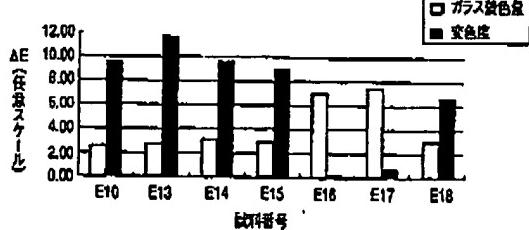


【図3】



【図6】

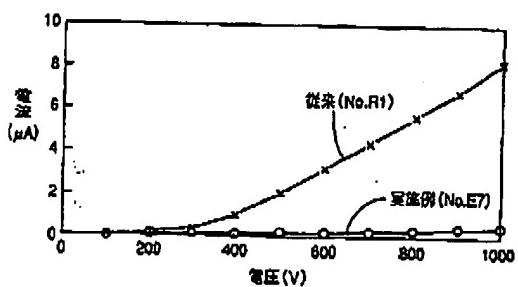
【図7】



(13)

特開2000-313681

【図4】



【図5】

